

⑫ 公開特許公報(A) 平4-69236

⑤Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	⑬公開 平成4年(1992)3月4日
B 32 B 15/08	1 0 4	7148-4F	
B 29 C 55/02		7258-4F	
B 32 B 7/02	1 0 2	6639-4F	
7/04		6639-4F	
27/40		7016-4F	
C 08 J 7/04	CFD F	7258-4F	
C 23 C 14/20		9046-4K	
// B 29 K 75:00			
B 29 L 7:00			

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑭発明の名称 金属蒸着ポリエステルフィルム

⑮特 願 平2-183427

⑯出 願 平2(1990)7月11日

⑰発 明 者 関 重 己 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑰発 明 者 中 原 勝 次 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑰発 明 者 松 浦 和 夫 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑰出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

明 細 書

1. 発明の名称

金属蒸着ポリエステルフィルム

2. 特許請求の範囲

(1) ポリエステルフィルムの少なくとも片面に、溶剤膨潤率が50%以下で、且つ、水膨潤率が80%以下の水系自己乳化型熱反応性ウレタンを主成分とする表面改質層を設け、更に該表面改質層上に金属蒸着層を設けたことを特徴とする金属蒸着ポリエステルフィルム。

(2) 表面改質層が少なくとも一方向に延伸されてなることを特徴とする金属蒸着ポリエステルフィルム。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、金属蒸着ポリエステルフィルムに関するものである。詳しくは、金属蒸着層の密着性に優れた金属蒸着ポリエステルフィルムに関するものである。

〔従来の技術〕

金属蒸着ポリエステルフィルムは、従来より包装材料用、コンデンサー用、金銀糸用等を始め多岐にわたる分野に用いられている。しかしながら、該金属蒸着ポリエステルフィルムは、凝集性が高く、しかも、接着性に乏しいポリエステルフィルム表面上に金属蒸着層を形成していることから、その密着力が十分とはいえず、更には高湿度環境下では金属蒸着層の密着力低下や消失、腐食がより顕著になることが知られている。従って、金属蒸着ポリエステルフィルムは金属蒸着層の密着性に不安が内在していることから、近年、特に普及しつつあるボイル用、レトルト用等の長時間の高温熱水処理をともなう食品包装材料等には、適応化が難しいものとされていた。このため、ポリエステルフィルムの表面改質により金属蒸着層の密着力を改良した金属蒸着ポリエステルフィルムについて数多くの研究がなされている。このような接着性を改良したポリエステルフィルムとしては、例えば、特開昭5.9-79732号公報や特公昭57-26236号公報のように基体フィルム上に

ウレタン系樹脂を塗設する方法、或いは、基体フィルム上にアクリル系樹脂を塗設する方法等の種々の提案がなされている。

【発明が解決しようとする課題】

しかし、上記従来の金属蒸着ポリエステルフィルムは、依然として金属蒸着層の密着力が弱く、に高湿度雰囲気下での使用に当り耐湿耐久性に不安を有するものであった。

本発明は、かかる問題点を解決し、金属蒸着層の密着力が強固で、しかもその耐湿性に優れた金属蒸着ポリエステルフィルムを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記目的を達成するために次の構成から成る。すなわち、ポリエステルフィルムの少なくとも片面に、溶剤膨潤率が50%以下で、且つ、水膨潤率が80%以下の水系自己乳化型熱反応性ウレタンを主成分とする表面改質層を設け、更に該表面改質層上に金属蒸着層を設けたことを特徴とする金属蒸着ポリエステルフィルムを要旨

テレフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレートを用いた場合、特に優れた効果が得られるので好ましい。

本発明でいう表面改質層とは、水系自己乳化型熱反応性ウレタン（以下、単に反応性ウレタンと略称する）を主成分とした組成物から成る層である。主成分とはそのものが表面改質層中50%以上、好ましくは65%以上であるものを指し、適宜他の物質を含有してもよい。添加する樹脂は特に限定されないが、例えばエポキシ樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリアミド樹脂、フッ素基含有樹脂等の各種樹脂を挙げることが可能である。本発明においては、かかる表面改質層を前記ポリエステルフィルムの少なくとも片面に設けるのであるがこの中で両面に設ける場合は、以下に述べる該表面改質層の説明は少なくとも一方に適用されるものである。

本発明でいう反応性ウレタンとは、特公昭52-43953号、特公昭53-29198号、特公昭53-34220号、公昭53-1764

とするものである。

本発明においていう、ポリエステルとは、周知のもの、具体的には例えばテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビス- α , β -(2-クロルフェノキシ)エタン-4, 4'-ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸等の2官能カルボン酸の少なくとも1種と、エチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール等のグリコールの少なくとも1種とを重縮合して得られるポリエステルを挙げることができる。また、該ポリエステルには本発明の目的を阻害しない範囲内で他種ポリマをブレンドしたり、共重合してもよいし、酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、顔料、紫外線吸収剤等が含まれていてもよい。ポリエステルの固有粘度(25℃オルトクロルフェノール中で測定)は、0.4~2.0であり、好ましくは0.5~1.0の範囲のものが通常用いられる。

本発明には、ポリエステルとしてポリエチレン

2号、特公昭53-29175号、特公昭55-9424号、特公昭63-51474号の各公報等で公知なものである。すなわち、2個以上の活性水素原子を有する分子量200~20000の化合物、具体的には、末端または分子鎖中に2個以上のヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基またはメルカプト基を含む化合物1種以上と過剰量のポリイソシアネートを活性水素原子を有する連鎖延長剤を用いて、遊離のイソシアネート基を含有するウレタンプレポリマーを製造し、該ウレタンプレポリマーを重亜硫酸塩類と反応させて活性イソシアネート基をブロック化することにより水系で安定化させたものである。該水溶液を塗設し適当な加熱処理を施すことにより該ウレタンプレポリマーのブロック剤が解離し、活性イソシアネート基を再生することにより高い反応性が得られるものである。尚、反応性ウレタンを構成する活性水素原子を含む化合物、活性水素を有する連鎖延長剤、ポリイソシアネート、ブロック剤等は、いずれも前記公報等に開示されている。

本発明では、反応性ウレタンの溶剤膨潤率、すなわち、反応性ウレタンを溶液製膜し、50℃で5時間乾燥後、160℃で10分間熱処理してフィルム状に成形した後、該フィルムを酢酸エチル／トルエン（1／1）混合溶媒に25℃で24時間浸漬し、その面積変化より求めた溶剤膨潤率が50%以下、好ましくは40%以下、より好ましくは30%以下であることが必要である。溶剤膨潤率が50%を超えると、表面改質層上に設けた金属蒸着層上に有機溶剤系塗料で印刷等の後加工を施した時、耐溶剤性が不十分なため、特に金属蒸着層が薄膜の場合など溶剤によっては金属蒸着層と基材ベースとの界面に浸透する為、両者の密着力が低下するのみならず、金属蒸着層が容易に剥離現象を生じることもある。

更に、本発明では、反応性ウレタンの水膨潤率、すなわち、前述した条件で形成したフィルムを25℃の水中に24時間浸漬し、その面積変化より求めた水膨潤率が80%以下、好ましくは70%以下、より好ましくは50%以下であることが必

1～3.0 μm が好ましく、0.01～1.0 μm の範囲にあるものが表面改質層の均一形成性、密着性等の点で望ましい。また、表面改質層には、反応性ウレタンの密着性、耐水性、耐溶剤性、機械強度改良のために公知の架橋触媒、具体的には塩類、無機物質、有機物質、酸物質、アルカリ物質などや架橋剤、公知の接着促進剤としてエポキシ化合物、アジリジン化合物、ブロックポリイソシアネート、ビニル化合物などの反応性化合物を含有せしめてもよい。更に必要に応じて、本発明の効果を損なわない量で公知の添加剤、例えば消泡剤、塗布性改良剤、増粘剤、帯電防止剤、染料、顔料、滑剤等を含有せしめてもよい。

本発明フィルムを構成する金属蒸着層とは、公知の真空蒸着法、たとえば蒸着、スパッタ、イオンプレーティングなどによりアルミニウム、亜鉛、銅、スズ等の低融点金属、その酸化物、その窒化物、或いはそれらを含む合金、更には鉄、ニッケル、コバルト、チタン等の金属、或いはそれらを含む合金等を基体ポリエステルフィルムの表面改

要である。水膨潤率が80%を超えると、金属蒸着層の耐湿密着性の悪化や消失、腐食が顕著となり種々の弊害が増すので好ましくない。

このため、本発明の反応性ウレタンは、その性を最も支配する活性水素原子を有する化合物として、ヒドロキシル基を含むものが好ましく、2個以上のヒドロキシル基を有するポリエステル、ポリエーテルエステルが特に好ましい。

本発明フィルムを構成するポリエステルフィルムは、常法により少なくとも二軸配向させたものが機械的強度や寸法安定性、剛性等の点で望ましい。ポリエステルフィルムの厚みは、特に限定されるものではないが1～500 μm が好ましく、5～300 μm の範囲がより好ましく基材ベースとしての実用面での取り扱い性に優れている。また、ポリエステルフィルムの表面粗さや光線透過率は特に限定されるものではなく、所望のものであってよい。

本発明フィルムを構成する表面改質層の積層厚みは、特に限定されるものではないが、0.00

質層上に付着せしめ形成させた層である。また、金属蒸着層は異種金属による複合層の形態であっても、また、いわゆる反応性蒸着法による金属酸化物層などであってもよい。金属蒸着層の厚みは特に限定されるものでないが、0.001～0.2 μm 程度の範囲が好ましく、より好ましくは0.005～0.1 μm の範囲である。尚、遮光性や防湿、保香等のガスバリアー性を要求される場合においては、必要特性を満たす金属蒸着厚みとするのが望ましい。

次に、本発明フィルムの製造方法について説明する。まず、常法によって重合されたポリエステルのペレットを十分乾燥した後、公知の押出機、好ましくは圧縮比3.8以上の熔融押出機に供給し、ペレットが熔融する温度以上、ポリマが分解する温度以下の温度でスリット状のダイからシート状に熔融押出し、冷却固化せしめて未延伸シートを作る。この際、未延伸シートの固有粘度はフィルム特性から0.5以上であることが望ましい。次に該未延伸シート或いは該未延伸シートを70

～120℃で2.0～5.0倍延伸したフィルム上に、前記組成物を所定量に調整した塗材を塗布し、塗膜を乾燥させて所定の塗布層を設けた後70～150℃で、未延伸フィルムを用いる場合は、縦方向に2.0～5.0倍、横方向に2.0～5.0倍同時延伸又は逐次延伸を、又一軸延伸フィルムを用いる場合は2.0～5.0倍横延伸する。この二軸配向したフィルムを100～180℃で少なくとも一方向に1.1～3.0倍延伸してもよい。更に、二軸配向フィルムは必要に応じて150℃～240℃で0～10%弛緩を与えつつ1～60秒熱処理する。

表面改質層の塗布方法は、特に限定されず、押出ラミネート法、メルトコーティング法を用いてもよいが、高速で薄膜コートすることが可能であるという理由から水溶化又は水分散化させた塗料のグラビアコート法、リバースコート法、キッスコート法、ダイコート法、メタリングバーコート法など公知の方法を適用するのが好適である。この際、フィルム上には塗布する前に必要に応じて

空気中あるいはその他種々の雰囲気中でのコロナ放電処理など公知の表面処理を施すことによって、塗布性が良化するのみならず表面改質層をより強固にフィルム表面上に形成できる。尚、塗料濃度、塗膜乾燥条件は特に限定されるものではないが、塗膜乾燥条件はポリエステルフィルムの諸特性に悪影響を及ぼさない範囲で行なうのが望ましい。

次に、前記表面改質層を設けたポリエステルフィルムを支持体とし、その改質層表面に公知の真空蒸着法で金属蒸着層を形成する。この際、表面改質層には必要に応じてコロナ放電処理等の公知の表面処理を施してもよい。

[評価法]

本発明の特性値は、次の測定法、評価基準による。

(1) 金属蒸着層の耐水(湿)性

65℃の温水中に金属蒸着ポリエステルフィルムを15分間浸漬し、金属蒸着層の消失度合を観察した。判定基準は、蒸着層の変化がないものを「○」、少し変化したものを「△」、蒸着層が脱

離又はほとんど消失してしまったものを「×」とし、三段階の耐温水付着力で評価した。

② 金属蒸着層の密着性

表面改質層上にアルミニウムを膜厚500Åに連続蒸着した後、該蒸着層上に50μmの無延伸ポリプロピレンフィルム(東レ合成フィルム調製タイプ3501)をウレタン系接着剤により温度60～80℃の範囲でドライラミし、40℃×48時間のエージング処理をした。次に、該試料を幅15mmにサンプリングし、引張り試験機により速度200mm/分で基材とアルミニウム蒸着層と密着力を測定し、次の基準で判定した。

○: 200g/15mm以上

△: 100g/15mm以上200g/15mm未満

×: 100g/15mm未満

③ 金属蒸着層の耐湿密着性

上記②で得た試料を40℃、90RH%雰囲気下で48時間処理後、上記②と同一手法で評価し判定した。

[発明の効果]

本発明は、特定の反応性ウレタンで表面改質されたポリエステルフィルム上に金属蒸着層を形成したので、次の様な優れた効果を得ることができた。

(1) 金属蒸着ポリエステルフィルムは、金属蒸着層の密着性に優れているので、後加工での取り扱い性に優れている。

② 金属蒸着ポリエステルフィルムは、金属蒸着層の耐水性、耐湿性に優れているので、高湿度雰囲気下でも十分な耐久性を保持している。

[発明品の用途]

本発明の金属蒸着ポリエステルフィルムは、コンデンサー用、包装用、各種写真用、光学用、グラフィック用など広範囲に適用できる。

[実施例]

本発明を以下の実施例、比較例を用いて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例1、2、比較例1、2

常法によって製造されたポリエチレンテレフタレート（ホモポリマーチップ（固有粘度：0.62、融点259℃）を180℃で2時間減圧乾燥（3mmHg）した。このチップを280℃で圧縮比3.8のスクリーンを有した押出機に供給しT型口金から熔融押出し、静電印加法を用いて表面温度20℃の冷却ドラム上で冷却固化せしめ未延伸フィルムとした後、得られたフィルムを90℃でロール延伸によって縦方向に3.3倍延伸し、塗設面にコロナ放電処理を施した。次に反応性ウレタンとして、“エラストロン”（第一工業製薬製）を用い、その特性で溶剤膨潤率10%、水膨潤率27%（実施例1）、溶剤膨潤率30%、水膨潤率45%（実施例2）、溶剤膨潤率133%、水膨潤率100%（比較例1）、溶剤膨潤率80%、水膨潤率220%（比較例2）の各々を、濃度3.0重量%に均一分散させた水系塗材とし、前記一軸延伸フィルムの片面にメタリングバー方式で塗布した後、該塗布層を乾燥しつつ100℃で横方向に3.5倍延伸し、横方向に2%弛緩し

つつ210℃で20秒間熱処理して、表面改質層0.09μmが積層された厚さ25μmのポリエステルフィルムを得た。

更に該ポリエステルフィルムを巻取式真空蒸着機を用い、圧力10⁻⁴Torrで表面改質層上にアルミニウムを真空蒸着した。蒸着層厚は0.06μmであった。かくして得られた金属蒸着フィルムの特性を第1表に示した。表にみる如く、反応性ウレタンが本発明範囲にある場合のみ良好な特性の金属蒸着ポリエステルの得られることが判る。

比較例3

実施例1にもとづいて、表面改質層として、メチルメタクリレート／エチルアクリレート（50／50）モル%に官能基としてカルボキシル基、メチロール基を各2.5重量部導入した乳化剤併用型の水系アクリル共重合体樹脂を用いたほかは、同一手法で金属蒸着ポリエステルの得た。この特性は第1表に示したとおりであり、特性不足であった。

第 1 表

	反 応 性 ウ レ タ ン		金 属 蒸 着 層 の 特 性		
	水膨潤率(%)	溶剤膨潤率(%)	密 着 性	耐湿密着性	耐 水 性
実施例1	27	10	○	○	○
実施例2	45	30	○	○	○
比較例1	100	133	×	×	△
比較例2	220	80	△	×	△
比較例3	—	—	×	×	×

特許出願人 東レ株式会社